



Classification internationale : C 01 b 13/14

## CONFÉDÉRATION SUISSE

BUREAU FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

R

Numéro de la demande : 10064/69

Date de dépôt : 1er juillet 1969, 18 h

Priorités : France, 2 juillet 1968 et  
9 juin 1969  
(157487, 6918997)

Brevet délivré le 15 octobre 1971

Exposé d'invention publié le 30 novembre 1971

## BREVET PRINCIPAL

Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, et  
Institut Français du Pétrole des Carburants et Lubrifiants, Rueil-Malmaison (France)

## Procédé de préparation d'oxydes homogènes de plusieurs éléments sous forme divisée

Philippe Courty, Meylan, Bernard Delmon, Seyssins, Christian Marcilly, Grenoble, et André Sugier, Rueil-Malmaison (France),  
sont mentionnés comme étant les inventeurs

1

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'oxydes homogènes de plusieurs éléments sous forme divisée.

L'industrie moderne a besoin de diverses substances solides dans un état extrêmement divisé. Ainsi, de très nombreuses transformations chimiques, dans l'industrie pétrolière et la pétrochimie notamment, sont réalisées par contact avec des substances solides appelées catalyseurs. Ces catalyseurs ont une action d'autant plus efficace qu'ils sont en meilleur contact avec les substances à transformer, lesquelles sont soit liquides, soit gazeuses : on comprend que le contact est d'autant plus intime que ce liquide ou ce gaz peut se rapprocher d'un plus grand nombre d'éléments (atomes ou molécules) du solide. On peut atteindre ce but en augmentant la quantité de catalyseur ; mais la manière la plus économique est de fabriquer le catalyseur sous une forme très divisée, de manière que la surface accessible au liquide ou au gaz, pour une quantité de catalyseur donnée, soit aussi élevée que possible.

La fabrication d'objets magnétiques, aimants et mémoires pour calculateurs, principalement, nécessite l'emploi de substances très divisées. Pour des raisons résultant des lois de la physique, les qualités d'un aimant permanent sont d'autant meilleures que les grains juxtaposés constituant la masse de celui-ci se rapprochent plus d'une taille donnée, laquelle est très petite. Les qualités des autres objets utilisés pour leurs propriétés magnétiques (cœurs d'électro-aimants, antennes ferrites, etc.) dépendent également de la taille des grains du solide.

De même, pour les composants électroniques ou électriques tirant profit des propriétés diélectriques, en particulier les condensateurs, les qualités sont différentes suivant la taille des grains composant le solide. Comme pour les substances magnétiques, l'intérêt est de les fabriquer à partir d'une poudre très divisée que l'on compacte et que l'on traite thermiquement dans des conditions telles

2

que les grains de la poudre de départ ne se fondent pas ensemble mais restent distincts, bien que comprimés les uns contre les autres, dans le produit solide fini.

De nombreuses substances réfractaires sont également fabriquées par frittage de poudres très fines de divers corps chimiques, métaux, oxydes, carbures, nitrures, purs ou en mélange. L'obtention de poudres de départ très divisées est essentielle pour la réalisation de composés bien homogènes.

Pour d'autres applications, l'industrie a besoin de corps solides très divisés : pigments pour les peintures et les revêtements, agents de blanchiment, agents empêchant le collage de produits granulés, agents insolubles introduits dans la masse métallique pour le contrôle des structures d'alliages, conducteurs de l'électricité, corps superparamagnétiques, photopiles, etc.

Jusqu'à présent, les méthodes utilisées pour produire des oxydes divisés sont les suivantes :

Une possibilité consiste à décomposer par la chaleur, par exemple dans un four ou dans la flamme, et éventuellement, à l'aide d'une autre substance sous forme de gaz (air, oxygène, eau, etc.), un composé du ou des métaux dont on veut obtenir l'oxyde. On choisit pour cela des composés dans lesquels le métal est associé à divers éléments volatils ou décomposables en éléments volatils. Cette méthode est assez satisfaisante lorsqu'on cherche à obtenir des oxydes simples, c'est-à-dire des oxydes contenant un seul élément métallique, encore qu'elle le fournit souvent avec un excès ou un défaut d'oxygène par rapport à la composition cherchée. Mais elle ne permet pas d'obtenir purs des oxydes contenant au moins deux métaux en proportion choisie, car la température de décomposition des composés de départ est différente suivant les métaux et ils se transforment en oxyde l'un après l'autre sans se combiner.

Une autre méthode consiste en une précipitation. Cette méthode est réservée aux oxydes doubles composés

de deux métaux pouvant exister sous forme de sels donnant lieu, par mélange de leurs solutions respectives dans un solvant quelconque, mais le plus souvent aqueux, à une double décomposition avec précipitation. La méthode se limite pratiquement à un petit nombre de couples de métaux pouvant former dans ces conditions un oxyde double de composition bien définie (molybdate, tungstate, vanadate). Il n'est pas possible d'obtenir d'autres compositions et, par exemple, d'enrichir le précipité en l'un ou l'autre des métaux. Par ailleurs, il est impossible de substituer partiellement à l'un des métaux un troisième élément. Si l'on cherche à obtenir ainsi un oxyde triple, on recueille en fait un mélange de particules de l'un des oxydes doubles et de l'autre, formées successivement pendant la précipitation.

Une méthode un peu plus générale consiste à utiliser comme matière de départ un corps contenant, dans les proportions voulues, combinés à une autre substance, les divers éléments métalliques que l'on désire voir figurer dans l'oxyde et à décomposer ce corps qui sera dans la suite appelé précurseur. Pour obtenir un oxyde divisé, la décomposition doit s'effectuer à très basse température, si bien que le choix du précurseur est limité à quelques familles de substances : hydroxydes, sels décomposables comme les carbonates, les nitrates, les oxalates, les formiates, les acétates, etc. L'inconvénient de cette méthode provient de la fabrication même du précurseur. Celui-ci s'obtient par précipitation, qui se distingue de la précipitation évoquée plus haut par le fait qu'elle nécessite l'adjonction d'une substance chimique et ne se fait plus spontanément par contact des sels dissous, ou par évaporation. Deux cas peuvent se présenter : le premier cas est celui où les précurseurs contenant respectivement les divers métaux se déposent sans former de composé commun ; l'homogénéité du précurseur n'est alors pas respectée, ses diverses parties contenant une proportion différente des divers métaux suivant l'ordre de dépôt. Il en résulte que l'oxyde obtenu n'est lui-même pas homogène, un autre cas est celui où une combinaison mixte des sels peut se former ; le sel déposé, qui ne peut pas contenir plus de deux métaux sans présenter les inconvénients d'inhomogénéité lie alors les métaux dans une proportion immuable qui n'est pas forcément celle que l'on désire pour l'oxyde. Une seule exception concerne les hydroxydes, qui donnent des précurseurs très homogènes de composition pratiquement arbitraire. Mais leur utilisation est limitée au cas où les métaux à associer sont précipitables simultanément sous forme d'hydroxydes.

Actuellement, la seule méthode permettant d'associer les métaux sous forme d'oxyde dans des proportions arbitraires consiste à faire réagir les oxydes simples entre eux à haute température. Cette méthode ne permet que très difficilement d'obtenir des oxydes de composition homogène, et ceux-ci, par suite de la température de synthèse, sont très peu divisés. Le broyage, très coûteux, ne permet pas de les divisor en grains aussi fins que ceux obtenus par les autres méthodes.

La présente invention permet de pallier les inconvénients des méthodes précédentes.

Elle a pour objet un procédé de préparation de composés chimiques constitués d'oxygène et au moins de deux éléments, caractérisé en ce qu'il consiste à former une solution très stable des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et d'une substance organique fortement complexante et décompo-

sable à la chaleur, à concentrer très rapidement ladite solution, ce qui fournit un produit amorphe qui est ensuite décomposé thermiquement.

La concentration rapide de la solution conduit à un liquide d'une viscosité au moins supérieure à 200 centipoises à 20° C, ce liquide étant ensuite transformé par une concentration plus poussée sous un vide compris entre 20 et 50 mm de mercure en un solide vitreux, amorphe, transparent qui est décomposé thermiquement en oxyde.

Avantageusement le verre sous forme pulvérulente s'obtient par séchage par atomisation du liquide dans une atmosphère sèche et chaude ; l'oxyde peut également s'obtenir par séchage et calcination par atomisation du liquide.

Pour obtenir un oxyde de composition parfaitement homogène, il est nécessaire d'éviter toute ségrégation des espèces métalliques présentes dans la solution en empêchant le dépôt, sous forme de composés cristallisés quelconques, d'un ou plusieurs éléments, pendant le processus d'évaporation jusqu'à ce que la viscosité de la solution concentrée soit assez forte pour qu'une séparation ultérieure des éléments, pendant la décomposition proprement dite, soit impossible.

Ce but est atteint par l'addition à une solution quelconque des éléments à associer, d'une substance organique fortement complexante et décomposable à la chaleur. Comme substance complexante on utilise, soit un acide organique contenant deux ou plusieurs fonctions acides, tels les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, maléique, fumarique, soit des acides alcool, tels les acides glycolique, lactique, mandélique, hydracrylique, hydroxybutyrique, soit des acides aminés, tels l'acide aminoacétique, appelé aussi glycine, lalanine, la leucine, l'acide aminopropionique, lornithrine, la lysine, l'arginine, soit des acides cétoniques, tels les acides glyoxylique, pyruvique, cétobutyrique, levulique, soit des acides plus compliqués, portant deux ou plusieurs fonctions acides et d'autres fonctions alcool ou amine ou carbonyle, tels les acides malique, tartrique, citrique, aconitique, citraconique, aspartique, glutamique. On peut utiliser soit cette substance complexante seule, soit un mélange de deux ou plusieurs d'entre elles. On peut également utiliser lorsque la substance complexante est un acide les sels d'ammonium ou les sels d'une base organique de cet acide.

La solution obtenue après concentration rapide selon le procédé de l'invention constitue le précurseur qui est une solution homogène très visqueuse et pouvant même être solide, mais non cristallisée. On peut le comparer à un verre ou à une laque en ce sens qu'il est parfaitement transparent, amorphe, et qu'il se distingue par une fusion pâteuse.

Les précurseurs obtenus ont, outre l'avantage d'une parfaite homogénéité à l'échelle microscopique, celui d'être fabriqués de manière beaucoup plus aisée que les précurseurs utilisés dans la pratique tels que les oxalates, les oxalato-complexes, les formiates, les citrates. En effet, ces derniers ne peuvent être produits que par une cristallisation ou une précipitation contrôlée des ions métalliques, ce qui nécessite un ajustement des conditions de formation. Dans le procédé selon l'invention, au contraire, les précurseurs s'obtiennent à partir de sels quelconques des éléments désirés, préalablement dissous dans un solvant ou non encore dissous par simple adjonction de substance complexante et, éventuellement, d'un acide ou d'une base usuels destinés à faciliter la

dissolution des éléments ou à renforcer la stabilité de la solution.

Cesdits précurseurs ont, en outre, l'avantage d'associer les espèces métalliques en proportion généralement quelconque contrairement aux formiates, oxalates, oxalato-complexes, citrates ou tartrates utilisés précédemment.

Pour la fabrication du précurseur on utilise, par exemple, une solution contenant les éléments désirés soit sous forme d'ions complexes, soit encore sous toute autre forme stable dans les conditions de pH du milieu. De manière plus précise, n'importe quel sel soluble ou solubilisable contenant un ou plusieurs éléments, décomposable dans les conditions de préparation de l'oxyde final peut être utilisé ; il peut également s'agir de sel d'un acide contenant un des éléments que l'on veut associer, des suspensions contenant une ou plusieurs substances non dissoutes dans le solvant, tels que les métaux ou les métalloïdes eux-mêmes sous forme élémentaire, des oxydes ou des sels peu solubles à condition que ces substances se dissolvent sous l'action de l'agent complexant ou des autres composantes du mélange.

Les métaux et métalloïdes que l'on peut associer dans le précurseur, donc dans l'oxyde final, sont tous les éléments donnant des oxydes non volatils dans les conditions de préparation.

La solution ou la suspension contenant les éléments à associer en proportion quelconque dans les oxydes homogènes sous forme divisée est additionnée de la substance complexante et, éventuellement, d'acide ou de base facilitant la mise en solution. Les proportions de substance complexante dépendent de la composition en éléments à associer ; on utilise habituellement de 0.1 à 10, et de préférence de 0.5 à 2 équivalents-gramme d'acide par équivalent-gramme à complexer ; ces quantités sont données à titre indicatif et ne peuvent en aucun cas être considérées comme impératives, de bons résultats pouvant être obtenus pour des proportions différentes.

Dans certains cas, pour faciliter la mise en solution, on ajoute un acide et/ou une base choisis de manière qu'ils se décomposent sans laisser de résidu et en quantité suffisante pour solubiliser les éléments à associer. Si l'addition d'une telle substance est nécessaire, la quantité à ajouter correspond, de préférence, à la stoechiométrie des composés solubles connus des éléments et de l'acide et/ou de la base.

Les sels sont dissous aussi bien dans une solution aqueuse, neutre, basique ou acide que dans un liquide autre que l'eau. Les solvants usuels renfermant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone par molécule tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le N-méthylpyrrolidone, le dioxane, le nitrométhane, le nitrobenzène, les nitrites, les alcools, les cétones conviennent parfaitement.

La solution obtenue est alors évaporée, soit à la pression atmosphérique, soit sous vide, jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux ou d'un verre dur et cassant. La qualité du précurseur obtenu dépend à la fois de la composition du mélange et des modalités de cette évaporation. Celle-ci doit être aussi rapide que possible, accompagnée éventuellement d'une agitation intense de la solution, afin d'empêcher toute cristallisation. De préférence, on opère sous pression réduite par exemple inférieure à 0,2 kg/cm<sup>2</sup>. Une méthode pour obtenir ce résultat est

d'évaporer d'abord la solution dans un évaporateur rotatif jusqu'à obtention d'un produit limpide visqueux. La viscosité de cette solution concentrée doit être supérieure à 200 centipoises à 20° C ; elle est obtenue en moins de 30 minutes, ce qui évite toute cristallisation. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des viscosités comprises entre 2500 et 4000 centipoises à 20° C, atteintes en moins de 20 minutes. Cette solution concentrée est ensuite évaporée sous vide à température égale ou différente, jusqu'à obtention d'un verre dur et cassant. Mais il est également possible de réaliser cette évaporation suivant d'autres méthodes, et notamment en une seule étape. Quelle que soit la méthode choisie, l'évaporation peut être réalisée à des températures quelconques supérieures ou inférieures à la température de fusion du solvant ou à sa température d'ébullition. Il n'y a pas de limite supérieure de viscosité.

Les procédés de lyophilisation d'une part, de séchage par atomisation (spray-drying) d'autre part, sont d'autres méthodes permettant l'élimination du solvant.

Le précurseur obtenu après le prétraitement se présente soit sous l'aspect d'une laque vitrifiée dure et cassante, soit sous la forme d'une mousse très légère, constituée par les fines écaillles d'un verre, transparent, dont la coloration dépend principalement de la nature et de la concentration en ions métalliques.

Les précurseurs préparés soit par lyophilisation, soit par séchage par atomisation se présentent dans le premier cas sous forme de sphères de dimensions variables, dans le second, sous la forme de grains sphériques de diamètre compris entre 10 et 750 microns. Ces sphères ou sphéroïdes sont également constituées par un verre à l'état soit de mousse légère, soit de laque dure.

Le précurseur sous les différentes formes décrites (mousse, laque vitrifiée, sphéroïdes, grains sphériques) présente de manière indiscutable les caractères radio-cristallographiques d'une substance amorphe comme le montre le diagramme de poudres exempt de raie de diffraction.

Il est possible aussi d'obtenir un précurseur qui présente une faible cristallinité.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on fait réagir, par trituration mécanique, les composés des éléments à associer dans le composé chimique à préparer, avec la substance organique fortement complexante et décomposable à la chaleur, la durée de la trituration mécanique étant suffisante pour obtenir une solution homogène, contenant la substance complexante et les composés des éléments à associer.

Par déshydratation sous vide, la solution homogène, visqueuse, se transforme en une substance vitreuse, pulvérulente cristallographiquement amorphe qui est ensuite décomposée thermiquement.

Ce mode de réalisation dans lequel on part d'un mélange de sels d'acides à l'état cristallisé dont la mise en solution est obtenue par l'eau de cristallisation des sels présente les avantages suivants :

— la mise en solution des réactifs de départ étant obtenue par simple trituration mécanique, et non plus par apport d'eau ou de solvant, il n'y a plus à évaporer cette eau ou ce solvant ;

— de plus, le fait consistant à passer directement des réactifs solides à l'état cristallisé ou amorphe, à la solution visqueuse, permet d'éviter les phénomènes de précipitation qui peuvent éventuellement se produire au cours de l'étape de concentration de la solution, et qui obligent à respecter certaines conditions opératoires bien

déterminées et notamment d'effectuer une évaporation de la solution assez rapide.

Le mélange des sels de départ et de la substance complexante peut être éventuellement additionné d'un acide et/ou d'une base choisie de manière qu'ils se décomposent sans laisser de résidu, et en quantité suffisante pour solubiliser les éléments à associer.

On peut également, pour des raisons analogues, ajouter au mélange de l'eau et/ou un liquide autre que l'eau. La quantité d'eau et/ou de solvant ajoutée sera dans tous les cas inférieure à la quantité minimale qui devrait être utilisée pour obtenir une solution homogène visqueuse, lorsque la mise en solution des réactions de départ est réalisée par apport d'eau ou d'un solvant.

Les sels solides et la substance complexante, préalablement mélangés grossièrement à l'aide par exemple d'un mortier, sont introduits dans un appareil tel que mixer, malaxeur à rouleaux, broyeur, mortier, pour être broyés et malaxés. On utilisera de préférence un malaxeur à lames sigmoides qui donne les meilleurs résultats.

Le malaxage des sels solides et de la substance complexante, en présence éventuellement des diverses substances précitées, est effectué à une température comprise entre la température de congélation commençante de la solution à obtenir et 150° C, et de préférence à une température comprise entre 0 et 90° C, pendant un temps suffisant pour que l'on obtienne une solution limpide, de viscosité supérieure à 200 centipoises à 20° C.

Ce liquide peut, comme on l'a souligné plus haut, être séché par atomisation, ou déshydraté sous un vide compris entre 0 et 50 mm de mercure en un solide vitreux, amorphe et transparent.

Dans ce mode de réalisation, il n'est plus nécessaire de procéder à une concentration très rapide de la solution, les risques de précipitation au cours de l'étape de concentration étant évités. La durée de la concentration de la solution sera avantageusement inférieure à 60 minutes et de préférence inférieure à 40 minutes.

Il est souvent avantageux de réaliser la préparation du précurseur dans le même appareil, en combinant simultanément l'effet de la trituration mécanique, l'application d'un vide compris entre 0 et 50 mm de mercure, et l'application d'une température comprise entre les limites précédentes. La viscosité de la solution précitée augmente alors et celle-ci se transforme spontanément en une masse pulvérulente, constituée par les fines écailles d'un précurseur vitreux, cristallographiquement amorphe et optiquement transparent. La durée de la transformation est conditionnée par la quantité d'eau ou de solvant à éliminer, et par la température et la pression à laquelle celle-ci est réalisée.

La dernière étape du procédé selon l'invention concerne la décomposition du précurseur qui se fait en atmosphère ordinaire ou contrôlée généralement, à une température supérieure à 200° C, et en particulier voisine de 600° C. La condition essentielle est de se placer dans le domaine de stabilité ou de métastabilité des oxydes recherchés.

Cette décomposition peut être faite en lit fixe, en lit mobile ou en lit fluide. On peut même réaliser simultanément le séchage de la solution et la décomposition du précurseur, à condition de contrôler la succession des opérations. Une atomisation dans une atmosphère chaude peut permettre d'atteindre ce but. En général, il y a intérêt à provoquer une calcination aussi rapide que possible, afin d'éviter les ségrégations des éléments pendant les stades où l'oxyde n'est pas encore formé.

Les composés ainsi obtenus ont de multiples applications, les principales sont les suivantes : catalyseurs, pigments pour peintures et pour émaux, céramiques transparentes et autres céramiques spéciales, substances à propriétés magnétiques, diélectriques, magnéto-optiques, piézo-électriques, composants électroniques, mémoires de calculateurs, têtes magnétiques, fluides ferrohydrodynamiques. Ils sont définis en ce qu'ils comprennent un nombre quelconque d'éléments métalliques en proportion quelconque, dispersés dans la masse, à l'échelle atomique, de manière parfaitement homogène, et sont constitués de particules très petites et de surface spécifique très développée ou d'agrégats constitués de telles particules.

La décomposition thermique du précurseur vitreux sous l'une quelconque des différentes formes suivant lesquelles il peut être obtenu est menée selon les conditions décrites. Elle permet l'obtention des composés chimiques conformes à la présente invention.

Ces composés sont des oxydes homogènes à l'échelle atomique, soit amorphes, soit cristallisés.

L'homogénéité des oxydes amorphes ne peut pas être démontrée de manière directe. La seule manière de le faire est de soumettre la substance à un recuit à la température minimum pour qu'il y ait cristallisation. On considère que l'oxyde amorphe est homogène à l'échelle atomique, si ce recuit donne un oxyde mixte ou une solution solide. Par contre, l'apparition de phases d'oxydes simples est un indice d'une inhomogénéité de l'oxyde amorphe.

Les oxydes amorphes cristallisés sont, soit des oxydes mixtes associant, dans des proportions stoechiométriques fixées par les limites de stabilité des phases solides considérées, l'oxygène à au moins deux autres éléments. L'ensemble formant une phase cristallographique bien déterminée, soit des oxydes en solution solide associant, dans des proportions stoechiométriques variant dans des limites très larges, l'oxygène à au moins deux autres éléments, l'ensemble formant encore une phase cristallographique bien déterminée.

Dans tous les cas, ces oxydes amorphes ou en phase mixte ou en solution solide peuvent contenir une faible proportion d'élément étranger constitué par des éléments dopants, des activateurs, des adjuvants et des cocatalyseurs.

Parmi les oxydes homogènes cristallisés, on rencontre un grand nombre de structures : spinelles, grenats, phases du type ferrite hexagonal, pérovskites, ilménites, pyrochlore, phases du type molybdate, tungstate, titanate, zirconate, manganite ou encore du type oxydes de vanadium, d'yttrium ou de terres rares.

Ces composés chimiques sont notamment ceux qui contiennent des éléments choisis dans la liste suivante : aluminium, silicium, étain, cuivre, argent, yttrium, lanthane, terres rares, titane, zirconium, thorium, vanadium, chrome, molybdène, tungstène, uranium, fer, cobalt, nickel, zinc.

Quels que soient l'aspect et les caractéristiques du précurseur de départ (verre, laque, mousse, sphères ou grains sphériques), les produits que l'on vient de définir et qui proviennent de sa décomposition thermique se présentent toujours sous la forme d'une cendre légère, constituée de grains très fins, de dimensions habituellement comprises entre 100 et 5000 Å.

On va donner maintenant des exemples de mise en œuvre du procédé conforme à la présente invention,

ceux-ci étant donnés bien entendu à titre indicatif. Dans ceux qui nécessitent l'emploi d'acide citrique, le résidu utilisé est l'acide monohydraté.

#### Exemple 1 :

##### *Chromite de cuivre*

Une première préparation a été faite de la manière suivante :

On dissout dans 500 ml d'eau 1260,84 g d'acide citrique, 120,8 g de nitrate de cuivre trihydraté (0,5 mole) et 400,15 g de nitrate de chrome nonahydraté (1 mole). On ajoute 1000 ml d'une solution d'ammoniaque de densité 0,92 à 20° C (10,85 N). On maintient à l'ébullition pendant 4 heures. On évapore sous 20 mm de mercure dans un évaporateur rotatif à 75° C, jusqu'à obtention d'un sirop épais, de viscosité 2000 centipoises à 20° C, atteinte en 15 minutes, qui est ensuite déshydraté à l'étuve à vide à 80° C pendant 12 h. Le précurseur obtenu se présente sous la forme d'un verre transparent brun gonflé de bulles. Le produit déshydraté est décomposé pendant 3 heures à 500° C.

Le produit ainsi décomposé est constitué de grains sous forme de plaquettes d'épaisseur variable et de diamètre compris entre 300 et 1000 Å.

Une deuxième préparation a été faite sans utilisation d'acide citrique. On a pris 60,4 g de nitrate de cuivre trihydraté (0,25 mole) et 200,07 g de nitrate de chrome nonahydraté (0,5 mole). Ces sels ont été chauffés. Ils ont fondu dans leur eau de cristallisation. Le mélange a été homogénéisé et évaporé à sec. Le résidu a été calciné à 500° C pendant 3 heures.

Si l'on fait passer sur les deux produits ainsi préparés et préalablement traités pendant une heure à 300° C sous hydrogène un mélange de méthanol et d'eau vaporisés (rapport molaire eau/méthanol = 1) avec une vitesse spatiale de 1000 V.V.H. (volume par volume de catalyseur et par heure), les taux de transformation du mélange en hydrogène sont représentés dans le tableau suivant à diverses températures :

Température °C	Conversion du méthanol en % 1 <sup>re</sup> préparation	2 <sup>e</sup> préparation
160	2	1
180	20	9
200	50	29
230	80	53

La sélectivité molaire est la même dans les 2 cas.

Ce tableau montre l'avantage résultant de l'utilisation de la première préparation.

#### Exemple 2 :

##### *Chromite de zinc*

On dissout dans 500 ml d'eau 105 g d'acide citrique, 74,37 g de nitrate de zinc hexahydraté (0,25 mole), 200,09 g de nitrate de chrome nonahydraté (0,5 mole). On ajoute 500 ml d'une solution d'ammoniaque de densité 0,92 à 20° C (10,85 N). On maintient à ébullition pendant 4 heures. On évapore comme dans l'exemple 1 jusqu'à obtention d'un sirop visqueux, qui est ensuite déshydraté en étuve à vide à 80° C pendant 12 h. On obtient un verre transparent brun violet gonflé de bulles.

L'oxyde est obtenu par décomposition à 600° C pendant 4 heures sous air.

Il s'agit de la phase spinelle  $ZnCr_2O_4$  pure, très divisée (grains de taille comprise entre 30 et 150 Å), de surface spécifique 103  $m^2/g^{-1}$ .

#### Exemple 3 :

##### *Chromite de zinc*

On ajoute 14,87 g de nitrate de zinc hexahydraté (0,05 mole) à 40,01 g de nitrate de chrome nonahydraté (0,10 mole). Le mélange des sels fond dans l'eau de cristallisation, est homogénéisé, puis décomposé à 600° C et maintenu 4 heures à cette température en présence d'air.

L'oxyde obtenu est, comme le précédent, composé de la phase spinelle  $ZnCr_2O_4$ , mais de granulométrie beaucoup plus grossière (100 à 1000 Å) et de surface spécifique relativement faible (24  $m^2/g^{-1}$ ).

La comparaison des exemples 2 et 3 montre la supériorité de la méthode faisant l'objet de la présente invention par rapport à la méthode traditionnelle.

#### Exemple 4 :

##### *Ferrite de cuivre*

On dissout dans 300 ml d'eau 105 g d'acide citrique, 60,4 g de nitrate de cuivre trihydraté (0,25 mole), 202 g de nitrate de fer nonahydraté (0,50 mole). On maintient à ébullition pendant 4 heures.

On évapore comme dans l'exemple 1 jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté dans l'étuve à vide à 80° C pendant 12 heures. Le précurseur obtenu se présente sous la forme d'un verre cassant, transparent, brun rouge. La vérification aux rayons X montre qu'il est amorphe.

Ce produit déshydraté est décomposé sous air à 600° C.

L'échantillon obtenu à 600° C est constitué de la phase  $CuFe_2O_4$  tétragonale.

#### Exemple 5 :

##### *Ferrite de nickel-zinc*

On prépare suivant l'objet de la présente invention une phase spinelle zinc-fer ( $ZnFe_2O_4$ ) dans laquelle une partie des ions  $Zn^{2+}$  est substituée par des ions  $Ni^{2+}$ .

A titre d'exemple, la préparation de la phase  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  est donnée ( $x = 0,8$ ).

On dissout dans 400 ml d'eau 80 g d'acide citrique, 80,8 g de nitrate ferrique nonahydraté ( $\frac{2}{10}$  mole), 5,95 g de nitrate de zinc hexahydraté ( $\frac{2}{100}$  mole) et 23,28 g de nitrate de nickel hexahydraté ( $\frac{8}{100}$  mole).

On évapore jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté en étuve à vide à 80° C pendant 12 heures.

Par décomposition à 600° C sous air pendant 4 heures, on obtient la phase spinelle  $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ . Le paramètre de la maille cubique élémentaire correspond à un degré de substitution x égal à 0,8.

La poudre obtenue est constituée par un ensemble de grains de tailles comprises entre 1000 et 5000 Å.

#### Exemple 6 :

##### *Pyrochlore $La_2Sn_2O_7$*

On dissout dans 200 ml d'eau 262,9 g d'acide citrique, 21,65 g de nitrate de lanthane hexahydraté (0,05 mole) et 11,28 g de chlorure stannieux dihydraté (0,05 mole). On ajoute 300 ml d'une solution d'ammoniaque de den-

sité 0,92 à 20°C (10,85 N). On maintient à ébullition pendant 4 heures.

On évapore comme à l'exemple 1 jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté en étuve à vide à 80°C pendant 12 h. Le produit obtenu a l'aspect d'un verre incolore, parfaitement transparent.

L'oxyde est obtenu par décomposition à l'air à 600°C pendant 4 heures.

Il s'agit de la phase pyrochlore  $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  mal cristallisée, parce que très divisée : l'échantillon est constitué d'aiguilles d'environ 1000 Å de long et larges d'une centaine de Å. La surface spécifique est de  $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

#### *Exemple 6bis :*

##### *Pyrochlore $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (comparatif)*

On mélange 21,65 g de nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  (0,05 mole) à 11,28 g de chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$  (0,05 mole).

A 600°C, les sels fondent dans leur eau de cristallisation, sont homogénéisés et l'ensemble est maintenu à cette température pendant 4 heures.

On ne décèle pas de phase pyrochlore dans l'oxyde obtenu. Par ailleurs, le produit a une surface spécifique beaucoup plus faible que l'oxyde mixte obtenu par la méthode précédente :  $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  contre  $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Ceci démontre la supériorité du présent procédé utilisé pour l'exemple 6, sur les méthodes traditionnelles, telle celle employée dans le présent exemple.

#### *Exemple 7 :*

##### *Solution solide d'anhydride molybdique dans l'anhydride vanadique ( $\text{MoO}_3$ 20 % mol)*

On ajoute à 300 ml d'eau 23,4 g de métavanadate d'ammonium, 4,41 g de paramolybdate d'ammonium et 40 g d'acide citrique. On maintient à l'ébullition pendant deux heures : on obtient ainsi une solution parfaitement limpide, on évapore celle-ci jusqu'à l'obtention d'un sirop d'une viscosité de 2000 centipoises atteinte en 10 minutes, qui est ensuite déshydraté à 80°C dans une étuve à vide pendant 12 heures. On obtient une mousse vitreuse très légère, constituée par les écaillles d'un verre bleuté et transparent. L'examen aux rayons X de ce précurseur montre qu'il est absolument amorphe.

La décomposition à l'air du produit obtenu réalisée à 550°C, fournit une masse contenant, en moles, 20 % de  $\text{MoO}_3$  dans  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

L'examen aux rayons X montre qu'il s'agit d'une solution solide de  $\text{MoO}_3$  dans  $\text{V}_2\text{O}_5$  : la phase obtenue a la structure de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (orthorhombique), les paramètres étant  $a = 11,58 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,59 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,30 \text{ \AA}$  (à comparer aux paramètres pour  $\text{V}_2\text{O}_5$  pur :  $a = 11,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,56 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,37 \text{ \AA}$ ).

L'examen au microscope électronique montre que l'on a affaire à un ensemble de particules de tailles comprises entre 300 Å et 1000 Å.

#### *Exemple 7bis :*

##### *Solution solide d'anhydride molybdique dans l'anhydride vanadique (comparatif)*

Il est intéressant de comparer le produit de l'exemple précédent avec celui obtenu par une méthode déjà connue.

On met en solution dans 100 ml d'eau distillée 21,52 g de métavanadate d'ammonium, 33,1 g d'acide oxalique et 11,40 g d'oxalate d'ammonium monohydraté. On porte à ébullition pendant 3 heures : on obtient une solution limpide.

D'autre part, on met en solution dans 50 ml d'eau distillée 4,06 g de paramolybdate d'ammonium, 0,89 g d'acide oxalique et 1,63 g d'oxalate d'ammonium.

On mélange ensuite les deux solutions et l'on concentre.

On évapore ensuite la solution concentrée. On obtient, contrairement à ce qui se produit si l'on emploie le procédé selon la présente invention, un précurseur cristallisé, ce qui, ainsi que nous l'avons indiqué, est un facteur défavorable pour l'obtention d'une bonne homogénéité de la solution solide d'oxyde que l'on cherche à obtenir.

Le produit cristallisé est décomposé à 600°C pendant 4 heures.

L'examen de l'échantillon obtenu aux rayons X montre la présence, à côté de la solution solide d'anhydride molybdique dans l'anhydride vanadique, d'une quantité importante d'anhydride molybdique libre. Ce résultat confirme la supériorité du procédé selon l'invention sur les méthodes habituelles.

#### *Exemple 8 :*

##### *Solutions solides d'oxyde d'indium dans l'oxyde d'yttrium*

Des solutions solides de diverses proportions d'oxyde d'indium dans l'oxyde d'yttrium ont été préparées suivant l'objet de la présente invention.

L'exemple ci-dessous concerne une solution solide 0,5  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 0,5  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

On dissout dans 200 ml d'eau 105 g d'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 38,30 g de nitrate d'yttrium hexahydraté ( $1/10$  mole) et 35,48 g de nitrate d'indium trihydraté ( $1/10$  mole). La solution obtenue, traitée par 200 ml d'une solution d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ) est maintenue à ébullition 1 heure puis évaporée jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté à 80°C pendant 12 heures.

Le produit obtenu est décomposé à 600°C sous air, pendant 4 heures. On obtient une solution solide 0,5  $\text{In}_2\text{O}_3$  - 0,5  $\text{Y}_2\text{O}_3$  du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (type C des oxydes des terres rares), constituée par un ensemble de grains de taille inférieure au micron.

#### *Exemple 9 :*

##### *Solutions solides d'oxyde de thorium dans l'oxyde d'yttrium*

Des solutions solides de diverses proportions d'oxyde de thorium dans l'oxyde d'yttrium ont été préparées en utilisant la méthode qui vient d'être décrite. À titre d'exemple, nous donnons la méthode de préparation d'un solution solide à 10 % en poids d'oxyde de thorium dans l'oxyde d'yttrium.

Dans 200 ml d'eau, on ajoute successivement : 64 g d'acide citrique monohydraté,  $1/10$  mole de nitrate d'yttrium hexahydraté (38,3 g) et 2,36 g d'oxalate de thorium hexahydraté. A la suspension obtenue, on ajoute 100 ml d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ), ce qui provoque la dissolution des constituants.

La solution est évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté à 90°C en étuve, pendant 28 heures. On obtient un verre incolore et par-

faïtement transparent, sous la forme d'une mousse très légère.

La décomposition à l'air du produit obtenu, réalisée par calcination à 700° C pendant 4 heures, conduit à la solution solide  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ThO}_2$ , de paramètres correspondant à la composition précitée.

L'examen au microscope électronique montre qu'il s'agit d'un ensemble de particules de tailles sensiblement identiques, de l'ordre de 5000 Å.

#### Exemple 10 :

##### *Solution solide d'oxyde de zirconium dans l'oxyde d'yttrium à 10 % en poids*

Dans 200 ml d'eau, on ajoute successivement : 64 g d'acide citrique monohydraté,  $\frac{1}{10}$  mole de nitrate d'yttrium hexahydraté (38,3 g) et 2,70 g de nitrate de zirconyle dihydraté. A la suspension obtenue, on ajoute 80 ml d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ), ce qui provoque la dissolution des constituants.

La solution est évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté à 90° C en étuve, pendant 20 heures.

Par décomposition à l'air du produit obtenu, réalisée à 700° C pendant 4 heures, on obtient la solution solide  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$  à 10 %  $\text{ZrO}_2$ , constituée par un ensemble de particules de tailles comprises entre 2000 et 5000 Å.

#### Exemple 11 :

##### *Ferrite de lithium dopée à l'aluminium* $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2,5-x}\text{O}_4$

Des phases  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  où l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  a été substitué par des quantités variables d'ions  $\text{Al}^{3+}$  ont aussi été préparées.

La méthode de préparation d'une phase de composition  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2,5-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,95$ ) est décrite ci-dessous à titre d'exemple.

On dissout dans 500 ml d'eau 490 g d'acide citrique ; puis dans l'ordre indiqué, 22,98 g de nitrate de lithium (0,33 mole), 237,59 g de nitrate d'aluminium nonahydraté (0,63 mole) et 417,47 g de nitrate ferrique nonahydraté (1,03 mole).

La solution obtenue est évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux qui est alors déshydraté 72 heures à 80° C dans une étuve.

Par décomposition sous air à 600° C pendant 4 heures, on obtient la phase cubique de type spinelle  $\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,95}\text{Fe}_{1,55}\text{O}_4$ , magnétique.

Un examen au microscope électronique montre que cette phase est formée d'un ensemble de particules de tailles comprises entre 50 et 200 Å.

#### Exemples 12 et 13 :

##### *Phases $A_3B_5O_{12}$*

Dans ces deux exemples, on décrit la synthèse d'oxydes mixtes de type grenat  $A_3B_5O_{12}$  où B est un ion trivalent d'un métal de transition, et où A est un ion trivalent de l'une des terres rares. (On entend ici par terres rares les éléments 57 à 71 inclus ainsi que le scandium et l'yttrium, et par éléments de transition les éléments correspondant aux numéros atomiques 22 à 30 inclus, 40 à 48 inclus, 72 à 80 inclus.)

#### Exemple 12 :

##### *Grenat yttrium-fer $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$*

Dans une solution de 105 g d'acide citrique dans

5 400 ml d'eau, on ajoute 57,45 g de nitrate d'yttrium hexahydraté (0,15 mole) et 101,01 g de nitrate ferrique nonahydraté (0,25 mole). La solution est évaporée jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est alors déshydraté 12 h à 80° C. On obtient une mousse très légère, constituée d'écaillles vitrifiées de couleur rouge foncé, cristallographiquement amorphes.

Le produit obtenu est décomposé à 900° C sous air pendant 4 heures.

On obtient la phase grenat  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , magnétique, 15 composée de grains de tailles comprises entre 6000 et 8000 Å.

#### Exemple 12a :

##### *Grenat yttrium-fer $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$* (comparatif)

A titre de comparaison on a cherché à préparer le grenat de l'exemple 12 par les méthodes traditionnelles.

25 On ajoute 11,49 g de nitrate d'yttrium hexahydraté ( $\frac{3}{100}$  mole) à 20,2 g de nitrate ferrique nonahydraté ( $\frac{5}{100}$  mole). Le mélange est décomposé à 900° C. On maintient le produit pendant 4 heures à cette température, sous air.

30 Après calcination, le produit obtenu n'est pas magnétique et ne contient pas de phase grenat. Par ailleurs, sa granulométrie est largement supérieure au micron.

#### Exemple 13 :

##### *Grenat fer (yttrium + néodyme)*

Dans cet exemple, des phases  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  dans lesquelles une quantité variable d'ions yttrium (0 à 3 ions  $\text{Y}^{3+}$  / molécule) sont substitués par des ions néodyme  $^{3+}$  sont préparées.

40 On donne ci-après la préparation de la phase de composition  $\text{Nd}_{0,1}\text{Y}_{2,9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Dans 800 ml d'eau où 240 g d'acide citrique ont été préalablement dissous, on ajoute successivement 288 g de nitrate ferrique nonahydraté ( $\frac{5}{7}$  mole), 6,27 g de nitrate de néodyme hexahydraté ( $\frac{0,1}{7}$  mole) et 159 g de nitrate d'yttrium hexahydraté ( $\frac{2,9}{7}$  mole).

45 La solution obtenue après dissolution des constituants est traitée par 100 ml d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ) puis évaporée jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est alors déshydraté à 85° C pendant 12 heures.

50 Le produit ainsi préparé est décomposé à 900° C sous air pendant 4 heures. On obtient la phase grenat  $\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , magnétique, les paramètres cristallins correspondant à un degré de substitution  $x = 0,1$ . La poudre magnétique est constituée d'un ensemble de grains de tailles voisines de 4000 Å.

#### Exemple 14 :

##### *Phases $ABO_3$*

Pour les phases de cette formule on décrit de même la synthèse de phases mixtes du type pérovskite  $ABO_3$ , où A est un ion trivalent d'un métal de transition ou un ion trivalent de l'une des terres rares, et où B est un ion trivalent de l'une des terres rares (on entend ici par

65 éléments de transition ceux qui correspondent aux numé-

ros atomiques 22 à 30 inclus, 40 à 48 inclus, 72 à 80 inclus et par terres rares, les éléments 57 à 71 inclus ainsi que le scandium et que l'yttrium).

Ainsi les pérovskites fer-terre rare dans lesquelles la terre rare est l'yttrium conduisant à la phase  $\text{YFeO}_3$  se préparent de la façon suivante :

Dans une solution de 16,8 g d'acide citrique dans 100 ml d'eau, on ajoute 7,66 g de nitrate d'yttrium hexahydraté ( $1/_{50}$  mole) et 8,08 g de nitrate ferrique nonhydraté ( $1/_{50}$  mole). La solution obtenu, traitée par 100 ml d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ) est évaporée lentement jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 heures.

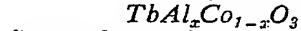
Par décomposition sous l'air ( $600^\circ\text{C} - 4$  heures) du produit obtenu, on obtient la phase  $\text{YFeO}_3$ , composée de grains de tailles comprises entre 500 et 2000 Å.

D'autres pérovskites de fer  $\text{FeBO}_3$  sont de même préparées avec B = Tb et Tm par exemple, selon les modalités résumées ci-dessous :

Quantité d'acide .....	17 g	20 g
Ion B terre rare .....	Tb	Tm
Poids $\text{B}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .....	9,07 g	9,27 g
Poids $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ .....	8,08 g	8,08 g
Volume $\text{NH}_4\text{OH}$ ( $d = 0,92$ ) .....	0	10 ml
Volume $\text{H}_2\text{O}$ .....	100 ml	100 ml
T. $^\circ\text{C}$ séchage étuve .....	85° C	85° C
Temps .....	12 h	12 h
T. $^\circ\text{C}$ décomposition .....	620° C	600° C
Temps .....	4 h	4 h
Phase obtenue .....	$\text{TbFeO}_3$	$\text{TmFeO}_3$
Taille des grains .....	< 2000 Å	< 2000 Å

Exemple 15 :

#### Pérovskite terbium (cobalt + aluminium)



l'exemple est donné pour  $x = 0,5$

Dans une solution de 16,8 g d'acide citrique dans 100 ml d'eau, on dissout successivement 9,06 g de nitrate de terbium hexahydraté ( $1/_{50}$  mole), 3,754 g de nitrate d'aluminium nonhydraté ( $1/_{100}$  mole) et 2,91 g de nitrate de cobalt nonhydraté ( $1/_{100}$  mole). Après dissolution de l'ensemble des constituants, évaporation de la solution jusqu'à formation d'un sirop visqueux et déshydratation de ce sirop 12 h à  $80^\circ\text{C}$ , on décompose le produit obtenu 4 h à  $700^\circ\text{C}$ .

On obtient la phase pérovskite  $\text{TbCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$  sous forme divisée (2000 à 5000 Å).

Un certain nombre d'autres classes d'oxydes mixtes ont été également synthétisées.

Exemple 16 :

#### Manganite de cobalt

Dans 200 ml d'eau où 53 g d'acide citrique ont été préalablement dissous, on ajoute successivement 25,1 g de nitrate de manganèse tétrahydraté ( $1/_{10}$  mole) puis 29,10 g de nitrate de cobalt hexahydraté ( $1/_{10}$  mole). La dissolution de l'ensemble des constituants ayant été obtenue par l'addition de 100 ml d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ), on évapore cette solution jusqu'à la formation d'un sirop visqueux lequel, déshydraté 12 h à  $80^\circ\text{C}$  puis décomposé 4 h à  $600^\circ\text{C}$ , conduit à la phase ilménite  $\text{CoMnO}_3$  sous forme divisée (< 5000 Å).

Exemple 17 :

#### Titanate de magnésium $\text{MgTi}_2\text{O}_4$

On dissout successivement dans 1000 ml d'eau 52,53 g d'acide citrique, 31,98 g de sulfate de titanyle ( $2/_{10}$  mole) et 25,64 g de nitrate de magnésium hexahydraté ( $1/_{10}$  mole).

Après dissolution de l'ensemble des constituants, la solution obtenue est évaporée jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui par déshydratation à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 h conduit à une mousse légère, à caractère cristallographique amorphe.

Par décomposition de cette mousse à  $800^\circ\text{C}$  pendant 4 h on obtient sous forme divisée le titanate de magnésium  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ . Les particules élémentaires constituant la phase sont toutes très inférieures au micron.

Exemple 18 :

#### Molybdates et tungstates de fer, cobalt, nickel, manganèse

Les phases mixtes  $\text{AO-BO}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{BO}_3)$  où, suivant les cas, A peut être cobalt, nickel ou manganèse, Fe est le fer, B est le molybdène, ou le tungstène, présentent de nombreuses applications en catalyse (hydrotraitement, hydrodésulfuration, déshydrogénération oxydante pour  $\text{AO-BO}_3$ ; oxydation du méthanol en formaldéhyde pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{BO}_3)$ ).

Cependant, les compositions les plus actives catalytiquement présentent un rapport moléculaire  $\text{AO/BO}_3$  compris entre 0,1 et 1  $\frac{\text{BO}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3$  à 6, alors que les techniques classiques de précipitation (action par exemple du molybdate d'ammonium sur le nitrate de cobalt) conduisent toujours à une phase mixte hydratée bien définie (ici  $\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) de rapport moléculaire  $\frac{\text{AO}}{\text{BO}_3}$  égal ou voisin de 1 (resp.  $\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , de rapport moléculaire  $\frac{\text{BO}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  égal ou voisin de 3).

Les méthodes employées pour la préparation de tels catalyseurs (imprégnation ou malaxage, la précipitation étant trop souvent exclue) ne peuvent donc pas garantir l'homogénéité à l'échelle moléculaire du produit obtenu.

On a trouvé qu'il était possible de préparer des phases mixtes  $\text{AO-BO}_3$ , ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{BO}_3$ , où A peut être cobalt, nickel ou manganèse, Fe est le fer, B est le molybdène ou le tungstène, avec des rapports moléculaires  $\text{AO/BO}_3$ , ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BO}_3$  quelconque, en complexant par une substance organique décomposable à la chaleur telle que l'acide citrique ou toute autre substance complexante une solution aqueuse de tout sel où B est sous forme anionique, avec tout sel où A ou Fe est sous forme cationique. (B peut être également utilisé sous forme de  $\text{BO}_3$ , ou  $\text{BO}_3$  hydraté.)

Ainsi dans le cas du molybdate de cobalt on prépare une solution de 41 g d'acide malique dans 300 ml d'eau que l'on dissout dans 29,1 g de nitrate de cobalt hexahydraté (0,1 mole) puis 17,7 g de paramolybdate d'ammonium tétrahydraté ( $1/_{70}$  mole). La liqueur écarlate obtenue est évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux qui, déshydraté 12 h à  $60^\circ\text{C}$ , conduit à une mousse très légère, constituée d'écaillles fines, transparentes, de couleur rouge groseille ; un diagramme de diffraction X

permet de conclure qu'il s'agit d'un verre cristallographiquement amorphe.

Par décomposition de cette mousse 4 h à 600° C, on obtient la phase CoMoO<sub>4</sub> de type Y, définie par R. Speiser, J.W. Spretnak et coll. dans Am. Society Testing Materials, Spec. Techn. Public. 171 p. 65-86 (1955) (grains de 1000 à 5000 Å).

- Par décomposition de cette mousse 5 h à 850° C, on obtient la phase CoMoO<sub>4</sub> monoclinique décrite par Smith G.W. (Acta Crystallographica 19 p. 269-75 (1965) (grains de 3000 à 8000 Å).

Parmi d'autres préparations effectuées, on peut citer divers catalyseurs pour l'oxydation du méthanol en formol.

Ainsi, on a préparé la phase mixte



Pour cela on dissout, dans 500 ml d'eau bouillante, 13,202 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>, 7 H<sub>2</sub>O, 79,448 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 4 H<sub>2</sub>O, 13,582 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, 115,819 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O et 300 g d'acide citrique.

L'évaporation à l'évaporateur rotatif donne un sirop rouge qui, par déshydratation dans une étuve à vide à 80° C, donne une laque bleu noir. Cette laque est décomposée pendant 18 heures à 400° C dans un courant d'air.

6 ml de ce catalyseur sont placés dans un réacteur à catalyse. La température étant de 315° C, on fait passer dans le lit catalytique un mélange gazeux à 6,6 % en volume de méthanol dans l'air, à une vitesse volumétrique horaire de 24 000 h<sup>-1</sup>. L'expérience dure 6 heures. Le bilan montre que 98,4 % du méthanol ont été transformés, avec une sélectivité molaire en formaldéhyde de 97,0 %. Le rendement global molaire est donc de 95,5 %.

A titre de comparaison, un catalyseur de même formule, préparé suivant les méthodes connues jusqu'alors donne, à la même température pour une vitesse volumétrique de 18 000 h<sup>-1</sup>, une conversion de 98,1 % mais avec une sélectivité de seulement 93,5 %, et il se désactive très rapidement, la sélectivité devenant de plus en plus mauvaise. Il est en effet connu que les catalyseurs respectant la stoechiométrie A<sub>2</sub>(BO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (A étant un métal trivalent, B un métal hexavalent) se désactivent très rapidement lorsqu'ils sont préparés par les méthodes traditionnelles.

Le procédé selon la présente invention permet de préparer des catalyseurs à base de molybdate de fer pour l'oxydation d'alcools primaires en aldéhydes, stoechiométriques ou contenant un excès de métal hexavalent, dopés ou non de métaux tels que cobalt, nickel, manganèse, chrome, scandium, yttrium, terres rares, tungstène, uranium, vanadium, donnant, dans des conditions expérimentales identiques, une conversion supérieure ou égale, avec une sélectivité supérieure d'au moins 2 % à celle obtenue avec les catalyseurs préparés par les méthodes connues (brevets britannique N° 909376, canadien

N° 619043, français N° 1310500, italiens N° 599419 et 675778).

#### Exemple 19 :

##### Ferrite de nickel - phase NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

On ajoute à 300 ml d'eau 9,7 g de nitrate de nickel hexahydraté ( $\frac{1}{30}$  mole), 26,9 g de nitrate ferrique nonahydraté ( $\frac{1}{15}$  mole), 40 ml de solution d'ammoniaque (d = 0,92) et 38 g d'acide glycollique. Après 15 mn d'ébullition, la liqueur limpide obtenue est évaporée jusqu'à obtenir un sirop visqueux qui est ensuite déshydraté à 700° C dans un étuve à vide pendant 24 h. On obtient une laque verte transparente, cristallographiquement amorphe.

Par décomposition à l'air, pendant 4 h à 600° C, du produit solide obtenu, on obtient la phase cubique de type spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous forme divisée, les particules élémentaires présentant des tailles comprises entre 500 et 2000 Å.

#### Exemple 20 :

##### Ferrite de cobalt

On dissout 9,7 g de nitrate de cobalt hexahydraté ( $\frac{1}{30}$  mole) et 26,9 g de nitrate ferrique nonahydraté ( $\frac{1}{15}$  mole) dans 150 ml d'eau. On ajoute alors 9,0 g d'acide malique. La solution obtenue est évaporée sous vide jusqu'à obtenir une laque visqueuse qui est ensuite déshydratée à 80° C pendant 12 h dans une étuve à vide.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'une mousse légère, constituée d'écailles brillantes et transparentes de couleur rouge groseille. Il est cristallographiquement amorphe.

Par décomposition pendant 5 h à 600° C sous air conduit à la phase cubique de type spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, magnétique, constituée d'un ensemble de grains de tailles inférieures à 2000 Å.

Au lieu de l'acide malique comme complexant, on peut aussi bien utiliser l'acide citrique, glycollique, tartrique.

#### Exemple 21 :

##### Pérovskite de chrome et d'yttrium YCrO<sub>3</sub>

On dissout successivement dans 150 ml d'eau :  $\frac{1}{30}$  de mole de nitrate d'yttrium hexahydraté (12,76 g),  $\frac{1}{30}$  mole de nitrate chromique nonahydraté (13,34 g) et 13,4 g environ d'acide malique.

La solution obtenue est évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop épais qui est alors déshydraté à 80° C pendant 24 h puis décomposé à 600° C pendant 5 heures.

On obtient la phase YCrO<sub>3</sub> du type pérovskite, constituée d'un ensemble de particules de taille sensiblement égale à 500 Å.

Au lieu d'acide malique comme complexant, les acides citrique, tartrique, glycollique ont été utilisés ; les conditions expérimentales et les résultats sont alors les suivants :

Acide complexant	citrique	tartrique	glycollique
Quantité d'acide .....	19,2 g	33,5 g	15,2 g
Poids Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6 H <sub>2</sub> O .....	12,76 g	12,76 g	12,76 g
Poids Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 9 H <sub>2</sub> O .....	13,34 g	13,34 g	13,34 g
Volume NH <sub>4</sub> OH .....	0	60 ml	0
Volume H <sub>2</sub> O .....	150 ml	150 ml	150 ml
T. °C séchage étuve .....	80° C	80° C	80° C

## Acide complexant

citrique

tartrique

glycollique

Temps	12 h	12 h	12 h
T. °C décomposition	600° C	600° C	600° C
Temps	5 h	5 h	5 h
Phase obtenue	YCrO <sub>3</sub>	YCrO <sub>3</sub>	YCrO <sub>3</sub>
Granulométrie	< 500 Å	< 500 Å	< 500 Å

## Exemple 22 :

*Ferrite manganèse-zinc*  
 $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ 

Dans une solution de 67 g d'acide malique dans 300 ml d'eau, on ajoute successivement 80,8 g de nitrate de fer nonahydraté ( $\frac{2}{10}$  mole), 11,90 g de nitrate de zinc hexahydraté ( $\frac{4}{100}$  mole) et 15,06 g de nitrate de manganèse tétrahydraté ( $\frac{6}{100}$  mole). Après 4 heures d'ébullition, la solution obtenue est évaporée jusqu'à obtention d'un sirop visqueux qui est déshydraté à 80° C pendant 15 heures. Afin d'éviter la formation de MnO<sub>2</sub> dans la décomposition thermique du précurseur, ce dernier est décomposé 4 h à 550° C sous air, puis 2 h à 500° C sous azote, et refroidi lentement, toujours sous azote.

On obtient une phase cubique de type spinelle et dont le paramètre correspond à la composition Mn<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le produit est constitué par un ensemble de particules de tailles inférieures à 1000 Å.

## Exemple 23 :

*Titanates et zirconates de baryum et de plomb dopés avec diverses substances*

Les phases PbTiO<sub>3</sub>, PbZrO<sub>3</sub>, PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> sont préparées suivant la méthode décrite dans la présente invention, mais elles peuvent également être préparées avec différents dopes.

C'est ainsi que des phases Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>, avec x = 0,00 à 0,90, 1-x-y = 0,10 à 0,60, y = 0,00 à 0,65, des phases Pb<sub>1-a</sub>M<sub>a</sub>(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x-y</sub>Sn<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> avec M = Ca, Sr, Ba, et A = 0 à 0,25, ainsi que l'ensemble des formules précitées, ont été dopées avec des quantités variables d'oxyde de manganèse MnO (moins de 0,5 % en poids), des quantités variables de bioxyde d'iridium IrO<sub>2</sub>, (moins de 0,3 % en poids) dans que la liste de ces dopes ou ions de substitution soit en aucun point limitative.

## Exemple 24 :

Dans les exemples précédents, la complexation de la solution des sels métalliques est réalisée avec les acides complexants cités. Il est possible d'opérer également cette complexation avec les sels de ces acides complexants (sels d'ammonium, par exemple). On peut aussi introduire simultanément dans la solution un ion métallique et réaliser la complexation, en utilisant directement les sels de l'acide complexant avec les ions métalliques que l'on désire engager dans le composé à préparer (sels simples ou sels mixtes, avec l'ammonium par exemple). Les exemples qui suivent permettent d'illustrer ce dernier aspect du procédé.

Ainsi dans le cas du grenat yttrium-fer Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, on ajoute successivement à 250 ml d'eau 40 ml d'ammon-

niaque (d = 0,92), 83,76 g de citrate de fer ferrique pentahydraté (0,25 mole) et 57,45 g de nitrate d'yttrium hexahydraté (0,15 mole). La solution obtenue est évaporée jusqu'à obtention d'un sirop qui est ensuite déshydraté 6 heures à 70° C.

On obtient une laque rouge brun, vitrifiée, entièrement transparente et cristallographiquement amorphe, qui est décomposée thermiquement deux heures à 600° C et une heure à 900° C.

On prépare ainsi la phase grenat Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, magnétique, constituée de grains de tailles inférieures à 1000 Å.

De même, on prépare la phase cubique de type spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en dissolvant successivement dans une solution de 90 ml d'ammoniaque (d = 0,92) dans 300 ml d'eau, 0,1 mole de citrate de cobalt déshydraté Co<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O (M = 591,04), soit 59,11 g, et 0,6 mole de citrate de fer ferrique pentahydraté, FeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 5 H<sub>2</sub>O (M = 335,03), soit 201,02 g. La solution obtenue est évaporée jusqu'à obtention d'un liquide visqueux qui est ensuite déshydraté 12 heures à 70° C.

On obtient une laque rouge groselle, vitrifiée et entièrement transparente, cristallographiquement amorphe, qui est décomposée thermiquement 5 heures à 600° C. On prépare ainsi la phase spinelle CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous forme divisée, avec une granulométrie 200 à 1000 Å, et une surface spécifique de 20 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

## Exemple 25 :

*Ferrite de baryum BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*

On dissout dans 150 ml d'eau 40,4 g de nitrate de fer nonahydraté ( $\frac{1}{10}$  mole), 2,178 g de nitrate de baryum ( $\frac{1}{120}$  mole) et 22,5 g d'acide lactique ( $\frac{1}{6}$  mole). On ajoute 30 ml d'ammoniaque (d = 0,92). On observe un dégagement de vapeur nitreuse. La solution, très stable, est évaporée à l'évaporateur rotatif, puis à l'étuve à vide à 70° C.

On obtient une laque épaisse, translucide, que l'on décompose à 700° C pendant 4 heures. On obtient la phase BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, de type magnétoplombite, sous forme de poudre très légère ayant une surface spécifique de 5,6 m<sup>2</sup>g.

## Exemple 26 :

*Ferrite de baryum BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*

On dissout successivement dans 150 ml d'eau :  $\frac{1}{10}$  mole de nitrate ferrique nonahydraté soit 40,4 g,  $\frac{1}{120}$  mole de nitrate de baryum soit 2,178 g, puis 45 g d'acide lactique. On ajoute après dissolution totale de l'ensemble des constituants environ 30 cc d'une solution aqueuse d'ammoniaque (d = 0,92). La solution obtenue est évaporée sous vide, puis ensuite traitée 12 h à 70° C dans une étuve à vide ; on obtient une laque transparente de couleur ocre jaune.

L'oxyde est obtenu par décomposition à l'air à 700° C pendant 4 heures.

Le produit obtenu est très magnétique. Il est tellement divisé que la diffraction des rayons X ne permet pas d'en préciser la structure exacte. Celle-ci ne peut être démontrée que par des mesures magnétiques. Celles-ci effectuées à la température ambiante, montrent que le produit obtenu est constitué de ferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; le champ coercitif est de - 4000 oersted. L'examen au microscope électronique montre que ce produit est composé de grains en forme de plaquettes, de diamètre assez uniforme, voisin de 500 Å.

*Exemple 27 :*

#### Phases $\text{ABO}_3$

On peut également réaliser la synthèse de phases mixtes du type pérovskite  $\text{ABO}_3$ , comme définies dans les exemples 14, 15 ou 21, en utilisant comme substance complexante un acide aminé.

Ainsi, on a préparé divers chromites, aluminates ou ferrites en utilisant de lalanine  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ .

Pour préparer de laluminate de samarium, on commence par dissoudre 11,61 g d'oxyde  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  dans le minimum d'acide nitrique. Séparément, on dissout 21,4 g de nitrate d'aluminium nonahydraté et 18 g dalanine dans 150 ml d'eau. Les deux solutions sont mélangées et homogénéisées. Le sirop obtenu est évaporé à l'évaporateur rotatif puis dans une étuve à vide à 85° C.

On obtient une laque jaune, transparente, remplie de nombreuses bulles gazeuses. Cette laque est décomposée à 800° C pendant 2 heures puis à 900° C pendant 1 heure. La phase obtenue est la pérovskite  $\text{SmAlO}_3$  pure, composée de grains de diamètre 1200 Å environ.

Outre divers autres pérovskites, on a également pu obtenir, en utilisant un autre acide aminé, la glycine, la solution solide  $\text{LaDyO}_3$  en grains de 1000 à 1500 Å.

*Exemple 28 :*

#### Aluminate de magnésium $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

On peut également réaliser la synthèse d'oxydes mixtes divisés en utilisant des acides-cétones comme substance complexante.

Ainsi, on a préparé la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  de la manière suivante :

On dissout 37,85 g de nitrate de magnésium hexahydraté (0,149 mol) et 110,74 g de nitrate d'aluminium nonahydraté (0,298 mol), dans 300 ml d'eau. On ajoute 120 g d'acide pyruvique. On observe un dégagement gazeux. On déshydrate très rapidement à l'évaporateur rotatif, puis dans l'étuve à vide à 70° C.

La laque blanche obtenue est décomposée 4 heures à 800° C. On obtient la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pure, de surface spécifique 82  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

*Exemple 29 :*

#### Solution solide à base d'anhydride vanadique

On dissout dans 270 ml d'eau 232 g d'acétate de vanadyle, 11,05 g de paramolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 4,4 g de paratungstate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,49 g d'acide phosphorique, 30 g d'acide oxalique et 105 g d'acide citrique.

La solution est évaporée à l'évaporateur rotatif, puis déshydratée à l'étuve à 80° C.

Le précurseur obtenu est décomposé à 600° C.

On obtient un oxyde, dont les proportions atomiques des éléments autres que l'oxygène sont les suivantes : 93,73 % V, 4,68 % Mo, 1,22 % W, 0,37 % P. La structure est la structure orthorhombique de l'anhydride vanadique. Il s'agit donc d'une solution solide de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans  $\text{V}_2\text{O}_5$ . L'oxyde divisé obtenu se présente sous forme d'une poudre composée de grains de 800 Å environ.

*Exemple 30 :*

#### Grenat yttrium-aluminium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

On dissout successivement dans 150 ml d'eau 3/100 mole de nitrate d'yttrium hexahydraté, soit 11,49 g, 5/100 mole de nitrate d'aluminium nonahydraté, soit 18,75 g, puis 42 g d'acide tartrique. On ajoute alors 80 cc d'ammoniaque ( $d = 0,92$ ). La solution obtenue est évaporée jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux qui est déshydraté à 70° C pendant 24 h ; on obtient une mousse très légère constituée de fines écailles blanc rosé, transparentes, présentant l'aspect d'un verre organique. Un diagramme Debye-Scherrer de diffraction X permet de conclure que ce produit est amorphe.

Par décomposition à 700° C pendant 4 heures, puis à 800° C pendant 2 heures, on obtient le composé  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  sous forme divisée. La surface spécifique du produit, mesurée par la méthode B. E. T., est de 52  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , la granulométrie est comprise entre 100 et 400 Å, l'étude du diagramme de diffraction X de la poudre permet de conclure qu'elle est sous forme amorphe.

Si on calcine la phase amorphe pendant 2 heures à 900° C on provoque la cristallisation de la phase amorphe.

Une étude du diagramme Debye-Scherrer de cette phase montre qu'il s'agit de la structure hexagonale de type grenat  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , à l'exclusion de toute autre chose ; la granulométrie est maintenant comprise entre 200 et 500 Å, la surface spécifique de la poudre est de 40,2  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

*Exemple 31 :*

#### Aluminate de magnésium $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

On mélange grossièrement dans un mortier 25,64 g de nitrate de magnésium hexahydraté (1 mole), 75,02 g de nitrate d'aluminium nonahydraté (2 moles) et 210 g d'acide citrique monohydraté (1 mole). Le mélange est placé dans un malaxeur à lames sigmoïdes et chauffé progressivement à une température d'environ 70° C, sous trituration mécanique. Il se transforme en 30 minutes environ en un sirop très fluide et limpide qui placé dans une étuve à vide à 80° C pendant 12 heures conduit à un verre transparent gonflé de bulles. L'oxyde mixte est obtenu par décomposition à 600° C pendant 3 heures.

Il s'agit de la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , sous une forme amorphe, de granulométrie comprise entre 200 et 600 μ. Une calcination complémentaire à 800° C pendant 2 heures conduit à la phase spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , sous forme cristallisée, de granulométrie comprise entre 400 et 800 μ.

*Exemple 32 :*

#### Aluminate de magnésium $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Le sirop très fluide et limpide, obtenu dans l'exemple 1, est malaxé à 80° C sous un vide de 20 mm de mercure environ. Il conduit en 6 heures à une masse

pulvérulente constituée par les fines écailles d'un verre transparent et cristallographiquement amorphe.

Le précurseur vitreux pulvérulent ainsi obtenu est directement décomposé à 800° C pendant 3 heures. On obtient la phase spinelle  $MgAl_2O_4$ , de granulométrie comprise entre 400 et 800  $\mu$ .

*Exemple 33 :*

#### Ferrite de manganèse-zinc

On mélange grossièrement 134 g d'acide malique avec 161,6 g de nitrate ferrique nonahydraté ( $\frac{1}{10}$  mole), 23,80 g de nitrate de zinc hexahydraté ( $\frac{8}{100}$  mole) et 30,12 g de nitrate de manganèse tétrahydraté ( $\frac{12}{100}$  mole). Le mélange, placé dans un malaxeur à lames sigmoïdes est trituré mécaniquement à une température d'environ 70° C jusqu'à obtention d'un sirop limpide. On réalise alors dans le malaxeur un vide d'environ 0 à 20 mm de mercure et le sirop, dont la viscosité croît très vite, est malaxé pendant 6 heures environ à 70° C. On obtient une masse pulvérulente constituée par les fines écailles d'un verre transparent et cristallographiquement amorphe.

Le précurseur vitreux est décomposé 4 heures à 550° C sous air puis 2 heures à 500° C sous azote et refroidir lentement, toujours sous azote.

On obtient une phase cubique de type spinelle sous forme divisée et dont la composition correspond à  $Mn_{0,6}Zr_{0,1}Fe_2O_4$ . La granulométrie de ce produit est comprise entre 100 et 200 Å.

*Exemple 34 :*

#### Molybdate de fer-chrome

On mélange grossièrement dans un mortier 315 g d'acide citrique monohydraté (1,5 mole) avec 176,6 g de paramolybdate d'ammonium tétrahydraté (1 mole  $MoO_3$ ), 158,37 g de nitrate de fer ferrique nonahydraté ( $\frac{392}{1000}$  mole  $Fe^{3+}$ ) et 13,61 g de nitrate de chrome nonahydraté ( $\frac{34}{1000}$  mole  $Cr^{3+}$ ). Le mélange est placé dans un malaxeur à lames sigmoïdes et chauffé progressivement à 60° C sous trituration mécanique jusqu'à obtention d'un sirop limpide. On réalise alors dans le malaxeur un vide compris entre 0 et 20 mm de mercure et le sirop dont la viscosité croît très vite est malaxé pendant 6 heures environ. On obtient une masse pulvérulente constituée par les fines écailles d'un verre transparent et cristallographiquement amorphe.

Le précurseur vitreux est décomposé 2 heures à 450° C puis 2 heures à 500-520° C sous un courant d'air.

Le produit obtenu constitue un catalyseur d'oxydation du méthanol en formaldéhyde. Il possède un rapport moléculaire  $MoO_3/Fe_2O_3 + Cr_2O_3$  égal à 4,7 et un rapport atomique  $Cr/Fe + Cr$  égal à 0,08.

Si on fait passer sur 6 ml de ce catalyseur, préalablement mis en forme, un mélange gazeux contenant 6,6 % de méthanol en volume dans l'air, à une vitesse volumétrique horaire égale à 24 000  $h^{-1}$  (volumes/volume catalyseur x heure), à une température comprise entre 350 et 420° C, un bilan matière établi au bout de six heures d'essai montre que 99,6 % du méthanol ont été transformés avec une sélectivité en formaldéhyde de 95 % par rapport aux produits transformés. Le rendement en formaldéhyde est par conséquent de 94,6 % par rapport au méthanol engagé.

A titre de comparaison, un catalyseur de composition semblable préparé suivant la méthode connue de

coprécipitation donne, dans des conditions expérimentales identiques, pour une vitesse volumétrique horaire de 12 000  $h^{-1}$  seulement, une conversion de 99,2 % avec une sélectivité de 93,1 %.

Le procédé de préparation décrit dans la présente demande permet d'obtenir des catalyseurs ayant les diverses compositions possibles énumérées dans l'exemple 18.

La comparaison avec les méthodes traditionnelles de préparation montre que le procédé selon l'invention fournit des catalyseurs donnant, dans des conditions égales, une sélectivité supérieure d'au moins 2 %.

*Exemple 35 :*

#### Grenat (yttrium, gadolinium) (fer, aluminium)

On désire préparer la phase grenat



avec  $x = 0,68$  et  $y = 0,42$ .

Pour cela, on mélange grossièrement 300 g d'acide citrique monohydraté (1,43 mole) avec 63,48 g de nitrate d'yttrium hexahydraté (0,166 mole), 132,17 g de nitrate de fer ferrique monohydraté (0,327 mole), 21,91 g de nitrate de gadolinium hexahydraté (0,051 mole) et 11,25 g de nitrate d'aluminium monohydraté (0,030 mole). La bouillie obtenue est placée dans un malaxeur à lames sigmoïdes et trituré mécaniquement à une température de 70° C jusqu'à l'obtention d'un sirop visqueux et limpide. On réalise alors dans le malaxeur un vide compris entre 0 et 20 mm de mercure et le sirop malaxé pendant 12 heures donne naissance à une masse pulvérulente constituée par les fines écailles d'un verre transparent et cristallographiquement amorphe. Le précurseur vitreux est décomposé 1 h 30 à 650° C sous courant d'air puis 2 h à 1250° C. On obtient la phase grenat magnétique dont les paramètres correspondent à la composition  $Gd_{0,68}Y_{2,35}Fe_{4,58}Al_{0,42}O_{12}$ , sous forme divisée, constitués de grains dont la taille est comprise entre 2000 et 4000 Å.

*Exemple 36 :*

#### Ferrite de cuivre $CuFe_2O_4$

20,1 g de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  et 6 g de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$  sont fondus dans leur eau de cristallisation et maintenus à 80° C, jusqu'à ce que la perte de poids du mélange des deux sels soit de 15 %. Après refroidissement à 15° C, on ajoute 80 ml de dioxane et on agite jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute 29 g d'acide lactique.

Après évaporation à l'étuve à vide à 80° C pendant 4 h, on décompose le précurseur amorphe obtenu à 600° C pendant 2 h. On obtient la phase  $CuFe_2O_4$ , tétragonal sous forme de particules d'un diamètre de 800 Å environ.

*Exemple 37 :*

#### Ferrite de nickel $NiFe_2O_4$

On fond ensemble à 80° C  $\frac{1}{10}$  de mole de nitrate de nickel hexahydraté  $Ni(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_6$ , 29,08 g, et  $\frac{2}{10}$  de mole de nitrate de fer ferrique nonahydraté, 80 g, avec  $\frac{2}{5}$  de mole d'acide citrique, 80 g. On obtient ainsi un sirop visqueux qui est ensuite pulvérisé dans une chambre d'atomisation munie d'une turbine et chauffée à 290° C par de l'air.

Le complexe citrique partiellement décomposé est ensuite calciné dans un four à 600° C en présence d'air.

On obtient une phase spinelle pure  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sous forme de particules d'un diamètre compris entre 200 et 1000 Å.

## REVENDICATION

1. Procédé de préparation d'oxydes homogènes de plusieurs éléments sous forme divisée, caractérisé en ce qu'il consiste à former une solution très stable des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et d'une substance organique fortement complexante et décomposable à la chaleur, à concentrer très rapidement ladite solution ce qui fournit un produit amorphe qui est ensuite décomposé thermiquement.

## SOUS-REVENDICATIONS

1. Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la solution des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et de substance organique est formée par addition d'eau.

2. Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la solution des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et de la substance organique est formée par addition d'eau et d'une base.

3. Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la solution des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et de la substance organique est formée par addition d'eau et d'un acide.

4. Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la solution des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et de la substance organique est formée par addition d'un solvant organique.

5. Procédé suivant la sous-revendication 4, caractérisé en ce que le solvant organique renferme de 1 à 20 atomes de carbone et est choisi dans le groupe constitué par le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le N-méthylpyrrolidone, le dioxane, le nitrométhane, le nitrobenzène, les nitrites et les cétones.

6. Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration de la solution est effectuée jusqu'à l'obtention d'un liquide d'une viscosité au moins supérieure à 200 centipoises à

20° C, ledit liquide étant ensuite transformé par élimination plus poussée du solvant sous un vide compris entre 0 et 50 mm de mercure en un solide vitreux, amorphe, transparent, qui est ensuite décomposé thermiquement en oxyde.

7. Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la durée de la concentration de la solution est inférieure à 30 mn, et de préférence inférieure à 20 mn.

8. Procédé suivant la revendication et la sous-revendication 7, caractérisé en ce que la concentration est effectuée à une température comprise entre -50° C et 200° C, et de préférence comprise entre +20° C et 90° C.

9. Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'élimination du solvant est obtenue par lyophilisation.

10. Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'élimination du solvant est obtenue par atomisation.

11. Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la substance organique complexante est choisie dans le groupe constitué par les polyacides carboxyliques, les acides-alcools carboxyliques, les acides-aminés carboxyliques, les cétoacides et les sels de cesdits acides.

12. Procédé suivant la revendication et les sous-revendications 6, 8 et 11, caractérisé en ce que la solution des ions contenant les éléments à associer dans le composé chimique à obtenir et de la substance organique complexante est obtenue par trituration mécanique, la durée de la trituration étant suffisante pour avoir une solution homogène contenant la substance complexante et les composés des éléments à associer.

13. Procédé suivant la sous-revendication 11, caractérisé en ce que la concentration de la solution et la trituration mécanique sont effectuées simultanément.

14. Procédé suivant la sous-revendication 11, caractérisé en ce que la durée de la concentration de la solution est inférieure à 60 mn, et de préférence inférieure à 40 mn.

15. Procédé suivant la revendication, caractérisé en ce que la décomposition du produit amorphe obtenu est effectuée à une température supérieure à 200° C et, de préférence, voisine de 600° C.

Commissariat à l'Energie Atomique  
et Institut Français  
du Pétrole, des Carburants et Lubrifiants  
Mandataire : Bovard & Cie, Berne

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**